

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-298240

(43) 公開日 平成4年(1992)10月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89	M	8017-4G		
23/64	1 0 4 M	8017-4G		
C 2 2 C 5/04		8222-4K		
		6923-2J	G 0 1 N 27/46	3 2 5 K
		6923-2J	27/58	B
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-85944

(22) 出願日 平成3年(1991)3月27日

(71) 出願人 000003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 兼安 一成

山口県徳山市御影町1番1号

(54) 【発明の名称】 電極用組成物

(57) 【要約】

【目的】 イオン化活性に優れ、且つ耐久性に優れた酸素ガスのイオン化触媒を提供する。

【構成】 白金 50～99.9重量%、及び式 $La_{1-x}Sr_xAO_3$ (但し、 x は、0.01～0.5、 A は、 Co 、 Cu 、 Fe 、 Mn 及び Ni よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素) で示されるペロブスカイト型酸化物 0.1～50重量%よりなる酸素ガスのイオン化に有効なイオン化触媒組成物である。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】白金 50～99.9重量%、及び式 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AO}_3$ (但し、 x は、0.01～0.5、 A は、Co、Cu、Fe、Mn及びNiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素)で示されるペロブスカイト型酸化物 0.1～50重量%よりなるイオン化触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なイオン化触媒組成物に関する。詳しくは、固体電解質型酸素センサ(以下、単に「酸素センサ」という)、燃料電池等の酸素イオン化電極の材質として特に好適なイオン化触媒組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】酸素ガスとの接触により該ガスをイオン化するイオン化触媒は、酸素センサ等の電極材料として一般に使用されている。例えば、該酸素センサは、固体電解質層の両面にイオン化触媒を材質とする電極をそれぞれ配置して形成される。

【0003】従来、上記の電極として使用されるイオン化触媒としては、主に白金が用いられていた。しかしながら、白金よりなる触媒は、耐久性において問題があった。即ち、上記イオン化触媒は、長期間の使用において、白金が徐々に凝集することにより比表面積が経時的に減少し、酸素イオン化の活性点が少なくなるためその触媒活性が低下するという問題を有していた。そのため、かかるイオン化触媒を酸素センサの電極として使用した場合、出力が安定しないという問題を誘発する。上記問題を解決するため、白金の活性がある程度低下して安定化した状態で、かかる電極として使用する手段が提案されているが、センサ出力が低いという問題は避けることができない。

【0004】一方、ペロブスカイト型酸化物よりなるイオン化触媒も提案されているが、該イオン化触媒は焼結性が悪いため、機械的強度が弱い上にそのイオン化活性も低いという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、イオン化活性に優れ、且つ長期間の使用においても安定した性能を示す、耐久性を有するイオン化触媒の開発が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる特性を有するイオン化触媒を開発すべく研究を重ねた結果、白金に対して特定のペロブスカイト型酸化物を特定の割合で配合することにより、かかる課題を解決し得ることを見出し、本発明を提案するに至った。

【0007】即ち、本発明は、白金 50～99.9重量%、及び式 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AO}_3$ (但し、 x は、0.0

1～0.5、 A は、Co、Cu、Fe、Mn及びNiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素)で示されるペロブスカイト型酸化物 0.1～50重量%よりなるイオン化触媒組成物である。

【0008】本発明において白金と共に使用されるペロブスカイト型酸化物は、式 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AO}_3$ (但し、 x は0.01～0.5、 A はCo、Cu、Fe、Mn及びNiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素)で示されるものが特に制限なく使用できる。上記ペロブスカイト型酸化物のうち、 A がCoの場合、 x は0.2～0.5、 A がCuの場合、 x は0.05～0.3、 A がFeの場合、 x は0.3～0.6、 A がMnの場合、 x は0.1～0.4、 A がNiの場合、 x は0.05～0.2が特に好ましい。そのうち、特にCo及びCuが特に好適である。また、上記のペロブスカイト型酸化物のA元素を一部、例えば1～10モル%を他のA元素によって置換したものも好適に使用することができる。

【0009】上記ペロブスカイト型酸化物は公知の方法で製造することができる。例えば、ランタン及びストロンチウムの酸化物、炭酸塩、塩化物、酢酸塩等と、コバルト、銅、鉄、マンガン及びニッケルより選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物、炭酸塩、塩化物、酢酸塩等とを混合し、400～800℃、望ましくは500～700℃の範囲で焼成することによって得ることができる。上記混合において各原料の量比は、前記式に示した元素割合となるように調整される。

【0010】本発明において、白金とペロブスカイト型酸化物の組成比は、白金に対してペロブスカイト型酸化物が0.1～50重量%、好ましくは、0.5～30重量%となるように調整することが必要である。即ち、上記組成比が0.1重量%より小さい場合は、イオン化触媒組成物の耐久性が低下すると共に、低温域でのイオン化活性が十分得られない。また、上記組成比が50重量%を越える場合は、耐久性は増すものの、機械的強度が低下するし、イオン化活性も悪くなり、酸素センサの電極として使用する場合、長期安定性の低下、強度の低下、応答性の低下等を招く。

【0011】本発明のイオン化触媒組成物は、白金とペロブスカイト型酸化物とが、イオン伝導性を有するように混合されていればよく、その用途に応じて適当な形状に成形して使用される。例えば、イオン伝導性を有する結合剤によって白金とペロブスカイト型酸化物との混合物を成形する態様、焼結によって白金とペロブスカイト型酸化物の混合物を成形する態様等が挙げられる。そのうち、焼結による態様が最も好ましい。

【0012】上記イオン化触媒組成物の製造方法は特に制限されない。例えば、イオン化触媒組成物により電極を形成する場合、スクリーン印刷、ディッピング法、スパッタリング法、化学蒸着法、イオンプレーティング法

等の方法により目的とする固体電解質等の表面に該組成物の層を形成すれば良い。一般に、スクリーン印刷の場合は、白金とペロブスカイト型酸化物とを粉末状で混合し、これにテレビネオール、グリセリン等を添加してペースト化し、厚さ1～50 μm 望ましくは5～30 μm でスクリーン印刷した後、100～150℃で乾燥し、700～1300℃、望ましくは800～1000℃で焼結を行う方法が好適に採用される。この場合、白金及びペロブスカイト型酸化物の粉体の粒子径は0.01～5 μm に調整することが好ましい。上記ペーストにおいて、白金は、白金ブラック、アダモスの白金、白金微粉末等の従来より用いられている形態で使うことができる。

【0013】本発明のイオン化触媒は、特に酸素のイオン化を行う用途において好適に使用される。例えば、起電力型酸素センサ、限界電流式酸素センサ等のガスセンサの電極、燃料電池用の電極及び可燃性ガスの酸化触媒等が挙げられる。

【0014】上記限界電流式酸素センサに本発明のイオン化触媒組成物よりなる電極を取り付けた場合の代表的な態様を図1に示す。図1に示す酸素センサは、平板状の固体電解質1の両面にイオン化触媒組成物よりなる電極2、3、9及び10を形成したものを張り合わせ、その一方の電極9及び10をリード線13によって短絡させたものである。そして、ガス電極9に接する側の電極2を陰極、もう一方の電極3を陽極として電圧を印可すると、陰極で酸素分子がイオン化されて陽極に運ばれることによる電流が測定される。ここで、陰極に達する酸素分子の移動速度は、平板状の固体電解質1の両面に電極9及び10を形成し、該電極をリード線13により短絡させたガス透過制御板によって電気化学的に制限されているため、電流値と酸素濃度の間にはある一定の関係が得られる。また、上記酸素センサに使用する固体電解質は、公知のものがなんら制限なく使用される。例えば、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 ThO_2 等に Y_2O_3 、 CaO 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 等のうち少なくとも1種類を0.1～30mol%添加したものがあるが、 CeO_2 に CaO を30mol%添加した固体電解質は、低温まで高いイオン輸率、イオン伝導性を示すことから最も適している。また、上記酸素センサは、一般に350～900℃に加熱して使用されるが、その加熱の方法は図1に示すように酸素センサに取り付けられたヒーター5によるものでも良いし、外部より加熱しても良い。

【0015】

【発明の効果】本発明のイオン化触媒組成物は、高い強度を有し、且つ白金の凝集等による劣化が著しく抑えられるため、優れた耐久性を示すと共に、低温に至るまで高い酸素イオン化活性を示すという特徴を有する。

【0016】従って、本発明のイオン化触媒組成物は、

酸素センサ、燃料電池等に使用する酸素電極として使用した場合、その経時安定性、応答性、低温作動性等を著しく向上することが可能である。

【0017】

【発明の作用】本発明のイオン化触媒組成物が上記効果を発揮する機構は明らかではないが、高温の使用においてもペロブスカイト型酸化物の難焼結性のために白金の焼結が抑えられ凝集を防止することにより、長期間にわたって高い酸素イオン化活性を示すものと推定している。また、ペロブスカイト型酸化物は白金と共に存在する場合でもその活性が衰えず、低温まで高いイオン化活性を示すものと推定している。また、特に焼結体の場合は、白金とペロブスカイト型酸化物を混合し焼結することにより、白金はペロブスカイト型酸化物を巻き込んで組成物を形成するために電極の強度が高いものとなる。

【0018】

【実施例】本発明を具体的に説明するために以下の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、実施例、比較例において示した低温作動性、経時安定性、及び応答特性評価のための試験方法は下記に示した方法により行った。

【0019】(1) 低温作動性

酸素センサを酸素濃度の異なる被測定ガス中に放置し、陰陽両極に電圧を0Vから0.04V/minの速度で印可して、その時流れる電流値を電流計により測定した。図2は、その結果を横軸に電圧、縦軸に電流をとって示したものであるが、電圧が増大しても電流が増大しない横軸に平行な部分の電流値が各酸素濃度における限界電流値であり、各酸素濃度に対して共通に限界電流値の得られる電圧をその酸素センサの最適印可電圧とした。最適印可電圧を印可した酸素センサを放置し、その雰囲気中の酸素濃度を5～90%まで変化させて、その時流れる電流値を電流計により測定した。その際、作動温度を変化させて限界電流特性の得られる最低の温度を、その酸素センサの最低作動温度とした。

【0020】(2) 経時安定性

酸素センサを温度60℃、相対湿度65%中に放置して、一定時間経過後のこの酸素センサの酸素濃度と電流値の関係を再び測定することにより評価した。

【0021】(3) 応答特性

酸素センサを450℃に加熱し、雰囲気中の酸素濃度を5%と21%に交互に置換して電流値を電流計によって測定した。応答時間はそれぞれの酸素濃度で平衡に達した電流値の90%の電流値に達するまでの時間として示した。また測定の際、雰囲気ガスの置換は酸素センサの応答時間に対して十分に速いものとした。

【0022】実施例1～14、比較例1～3

図1に示すような構造の酸素センサを作製した。固体電解質には酸化第2セリウムに酸化カルシウムを30mol%添加した(CeO_2)_{0.7}(CaO)_{0.3}の粉末を成

型、焼結して得られた直径4mm、厚さ約0.3mmの円盤状の固体電解質焼結体を用いた。

【0023】電極2、3、9、10は固体電解質1の両面に、白金ブラックと表1に示す割合で、表1に示すペロブスカイト型酸化物を混合した粉末をテレビネオールでペースト化したものを、厚さ20μmでスクリーン印刷により形成した。その後、白金線13を同じペーストで取り付け、100℃で乾燥後、800℃で焼結を行って電極とした。

【0024】ヒーター5は、MgO・SiO₂粉末を成型、焼結して酸素の透過を妨げることを十分に気孔を有する直径4mm、厚さ約0.6mmの円盤状の焼結体の両面に白金ペーストを厚さ50μmで波型にスクリーン印刷し、100℃で乾燥後、1000℃で焼結を行ったものを用いた。

【0025】前述の、両面に電極2、3と電極9、10

を形成した2個の固体電解質1を、アルミナ系セメント11で接合し、500℃で焼結した。さらに、接合した固体電解質の片面にガラスペーストを用いてヒーター用基板4のヒーター5の形成されていない側を接合し、得られた接合体の側面にガラスペーストを2回塗布して620℃で焼き付けを行って酸素センサとした。

【0026】上記酸素センサを使用して、低温作動性、経時安定性、及び応答特性評価の試験を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0027】なお、実施例1～6で作成したイオン化触媒組成物よりなる電極をX線回折により分析した結果、白金とペロブスカイト型酸化物に起因するピークがそれぞれ確認された。

【0028】

【表1】

表 1

	イオン化触媒組成物 ペロブスカイト型酸化物の種類	添加量 重量%	低温 作動 温度 (℃)	低 温 作 動 性									
				酸 素 濃 度 (%)									
				5	10	21	30	40	50	60	70	80	90
				電 流 値 (μ A)									
実施例1	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	1	350	7.22	12.4	27.1	41.9	59.6	81.2	108	141	191	264
実施例2	La _{0.5} Sr _{0.1} CuO ₃	5	350	11.2	20.3	40.4	60.0	85.5	119	151	200	267	388
実施例3	La _{0.5} Sr _{0.5} FeO ₃	5	350	7.53	13.8	29.4	44.4	68.0	89.8	119	155	207	293
実施例4	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	10	350	4.53	8.78	17.7	24.9	34.7	48.1	64.7	81.5	109	158
実施例5	La _{0.5} Sr _{0.1} NiO ₃	15	350	5.03	10.1	22.4	35.3	48.5	67.4	90.0	115	154	215
実施例6	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	15	350	4.03	11.1	21.7	35.3	51.0	70.3	92.1	112	162	232
実施例7	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	35	350	3.97	9.87	20.0	30.5	46.5	62.0	83.0	109	145	209
実施例8	La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃	15	350	4.85	10.1	21.1	32.2	49.4	67.1	90.3	118	159	221
実施例9	La _{0.5} Sr _{0.2} CuO ₃	15	350	8.35	20.0	38.5	58.2	87.1	120	155	189	262	380
実施例10	La _{0.5} Sr _{0.1} CuO ₃	15	350	7.98	18.2	31.8	52.7	76.2	102	134	176	231	328
実施例11	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.93} Cu _{0.07} O ₃	5	350	8.92	18.8	38.1	57.7	85.1	111	141	181	244	349
実施例12	La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	5	350	8.53	18.1	30.9	51.1	75.8	100	129	170	219	304
実施例13	La _{0.6} Sr _{0.4} Cu _{0.95} Ni _{0.05} O ₃	5	350	4.78	10.1	20.9	34.7	49.4	70.8	98.1	122	164	238
実施例14	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.95} Mn _{0.05} O ₃	1	350	10.2	19.8	36.2	55.8	78.0	109	136	178	236	340
比較例1	—	0	450	14.5	27.3	51.1	77.7	109	158	200	253	353	475
比較例2	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	100	350	4.35	7.48	15.3	21.2	29.9	30.0	40.1	71.0	92.2	132
比較例3	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	60	350	21.8	29.2	43.9	57.9	75.8	94.5	135	172	217	300

【0029】

【表2】

表 2

		経時安定性										応答時間 (秒)
		酸素濃度 (%)										
		5	10	21	30	40	50	60	70	80	90	
		電流値 (μA)										
実施例 1	初期	7.22	14.4	27.1	41.9	59.8	81.2	108	141	191	284	9.8
	試験後	7.24	14.4	27.5	41.2	59.8	81.7	107	140	189	259	—
実施例 2	初期	11.2	20.3	40.4	60.0	85.5	119	151	200	287	388	9.9
	試験後	11.2	20.2	40.0	60.3	85.2	119	150	188	230	338	—
実施例 3	初期	7.53	13.8	29.4	44.4	68.0	89.8	119	155	207	293	9.9
	試験後	7.50	13.7	29.0	43.2	67.5	87.2	107	147	185	271	—
実施例 4	初期	4.53	8.78	17.7	24.9	34.7	48.1	64.7	81.5	109	158	12.7
	試験後	4.52	8.85	17.4	24.9	34.8	47.3	63.2	80.0	103	142	—
実施例 5	初期	5.03	10.1	22.4	35.3	48.5	67.4	90.0	115	154	215	10.1
	試験後	5.03	10.0	22.2	35.0	48.5	67.2	89.3	114	151	202	—
実施例 6	初期	4.03	11.1	21.7	35.3	51.0	70.3	92.1	112	162	232	11.3
	試験後	4.02	11.3	20.9	34.8	51.1	69.8	91.2	111	160	228	—
実施例 7	初期	3.97	9.87	20.0	30.5	46.5	62.0	83.0	109	145	209	13.8
	試験後	3.95	9.86	20.1	30.1	45.9	62.1	83.0	109	144	206	—
実施例 8	初期	4.85	10.1	21.1	32.2	49.4	67.1	90.3	118	159	221	10.8
	試験後	4.85	10.2	20.7	31.8	49.0	68.5	89.9	117	155	214	—
実施例 9	初期	8.35	20.0	38.5	58.2	87.1	120	155	199	282	380	10.1
	試験後	8.34	20.1	37.8	58.0	86.6	119	154	195	249	328	—

【0030】

【表3】

表 2 (続き)

		経 時 安 定 性										応答時間 (秒)
		酸 素 濃 度 (%)										
		5	10	21	30	40	50	60	70	80	90	
		電 流 値 (μ A)										
実施例10	初期	7.98	18.2	31.8	52.7	78.2	102	134	178	231	328	11.2
	試験後	7.99	18.0	31.4	52.5	75.8	102	132	170	226	319	
実施例11	初期	8.82	19.8	38.1	57.7	85.1	111	141	181	244	349	9.9
	試験後	8.89	19.9	37.7	57.8	85.1	111	139	178	240	333	
実施例12	初期	8.53	18.1	30.9	51.1	75.8	100	129	170	219	304	10.3
	試験後	8.53	18.0	30.7	50.6	75.7	100	120	161	203	287	
実施例13	初期	4.79	10.1	20.9	34.7	49.4	70.8	98.1	122	164	238	11.1
	試験後	4.78	9.97	20.6	34.7	49.0	70.5	99.0	121	160	230	
実施例14	初期	10.2	19.8	38.2	55.8	78.0	109	136	179	236	340	9.2
	試験後	10.2	19.9	35.8	55.7	76.9	108	134	173	230	329	
比較例1	初期	14.5	27.3	51.1	77.7	109	158	200	263	353	475	9.3
	試験後	36.0	48.9	60.0	71.9	73.4	74.1	74.1	74.4	74.4	74.6	
比較例2	初期	4.35	7.48	15.3	21.2	29.9	30.0	40.1	71.0	92.2	132	67.8
	試験後	4.35	7.47	15.5	21.4	29.1	30.5	39.5	70.6	91.2	128	
比較例3	初期	21.8	29.2	43.9	57.9	75.8	94.5	135	172	217	300	40.6
	試験後	21.3	29.7	42.9	58.0	75.3	94.2	133	170	213	293	

【図面の簡単な説明】

5

ヒーター

【図 1】 代表的な酸素センサの構造を示す断面図

6、8

直流電源

【図 2】 限界電流特性を示したもの

40

7

電流計

【符号の説明】

1 1

アルミナ系セメント

1

固体電解質

1 2

ガラス

2、3、9、10

電極

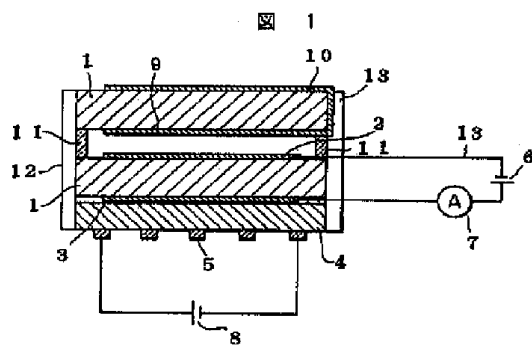
1 3

白金線

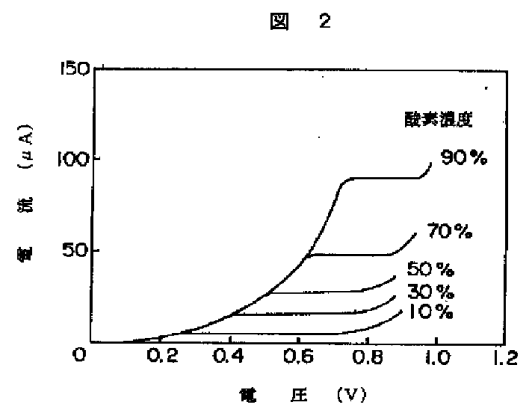
4

ヒーター用基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

G 0 1 N 27/41

27/409

H 0 1 M 4/92

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

9062-4K

DERWENT-ACC-NO: 1992-402141**DERWENT-WEEK:** 199249*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Ionisation catalyst compsn. for
electrodes in e.g. oxygen@ sensor
contains platinum and perovskite
type oxide contg. lanthanum,
strontium and e.g. cobalt

INVENTOR: KANEYASU K**PATENT-ASSIGNEE:** TOKUYAMA SODA KK[TOKU]**PRIORITY-DATA:** 1991JP-085944 (March 27, 1991)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 04298240 A	October 22, 1992	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04298240A	N/A	1991JP-085944	March 27, 1991

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP	B01J23/656	20060101
CIPS	B01J23/64	20060101
CIPS	B01J23/89	20060101
CIPS	C22C5/04	20060101
CIPS	G01N27/409	20060101
CIPS	G01N27/41	20060101
CIPS	H01M4/92	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04298240 A

BASIC-ABSTRACT:

Ionisation catalyst compsn. for electrodes contains 50-99.9 wt.% Pt and 0.1-50 wt.% perovskite type oxide of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AO}_3$ ($x = 0.01-0.5$, A= at least one of Co, Cu, Fe, Mn and Ni).

USE/ADVANTAGE - The catalyst is for oxygen ionisation electrodes in oxygen sensors and fuel cells. The catalyst compsn. has good durability and shows high oxygen ionisation activity even at low temp.

In an example, an oxygen sensor consisted of solid electrolytes whose both sides were coated with electrodes consisting of an ionisation catalyst. The ionisation catalyst compsn. for electrodes was prepd. by adding 1 wt.% perovskite type oxide of La_2O_3 , 6SrO , 4CoO_3 to platinum black. The compsn. was made into a paste with terepineol and screen-printed to a thickness of 20 microns on the both sides of the solid electrolytes. The solid electrolytes were prepared by adding 30 mol % calcium oxide to ceric oxide to form a powder of

(CeO₂)_{0.7}(CaO)_{0.3}, shaping the powder, and sintering.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: IONISE CATALYST COMPOSITION
ELECTRODE OXYGEN@ SENSE CONTAIN
PLATINUM PEROVSKITE TYPE OXIDE
LANTHANUM STRONTIUM COBALT

DERWENT-CLASS: E36 J04 L03 M26 S03 X16

CPI-CODES: E11-Q03J; E31-D02; J04-C04; J04-E04; L03-E04B; M26-B01;

EPI-CODES: S03-E03;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code C108 C550 C810
M411 M424 M750 N102 N120 Q454
Q469 Specific Compounds R01779
Registry Numbers 217

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1779U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1992-178329

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1992-306601